

EP 1 046 689 A1 (11)

(12)

## **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication: 25.10.2000 Bulletin 2000/43 (51) Int Cl.7: C09D 183/02, C09D 183/04,

(21) Numéro de dépôt: 00401095.5

(22) Date de dépôt: 19.04.2000

C03C 17/30

(84) Etats contractants désignés:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

Etats d'extension désignés: AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 19.04.1999 FR 9904890

(71) Demandeur: CENTRE NATIONAL D'ETUDES **SPATIALES** 75001 Paris (FR)

(72) Inventeurs:

- · Guillaumon, Jean-Claude 31450 Ayguesvives (FR)
- · Nabarra, Pascale Véronique 31450 Baziege (FR)
- (74) Mandataire: Colas, Jean-Pierre Cabinet de Boisse et Colas 37, avenue Franklin D. Roosevelt 75008 Paris (FR)

(54)Composition de revêtement transparent non-mouilable et articles revêtus obtenus

L'invention concerne une composition de revêtement transparent, non mouillable, comprenant (a) un polydialkoxysiloxane, (b) un polysiloxane à groupements terminaux réactifs, (c) un agent réticulant, et, facultativement, (d) de la silice colloïdale et (e) un catalyseur de durcissement.

Utilisation notamment sur des surfaces en verre, telles que pare-brise, vitres, vitrages, hublots, cockpits, [0001] La présente invention concerne une composi-

tion de revêtement transparent non mouillable et antisalissure et les articles portant un revêtement durci obtenu à partir de cette composition.

1

[0002] L'invention concerne en particulier les articles en verre minéral ou organique utilisés notamment dans le domaine aéronautique (hublots, cockpit), le domaine automobile (pare-brise, vitres) ou celui du bâtiment (vitrages), revêtus d'un tel revêtement.

[0003] Le caractère de mouillabilité est lié à la faculté d'étalement et d'adhérence de films de liquides polaires ou non polaires à la surface de substrats, qui est directement dépendante de l'énergie de surface de ces substrats et à la tension superficielle des liquides.

[0004] Par exemple dans le cas de l'eau, de tension superficielle élevée, son étalement à la surface du verre est favorisé par une énergie élevée de cette surface.

[0005] La mouillabilité désigne aussi la tendance des substrats à retenir les poussières ou salissures (traces de doigts par exemple). Ces salissures entraînent une diminution de la transparence des verres qui peut être gênante.

[0006] Pour diminuer la mouillabilité du verre, il faut donc abaisser son énergie de surface par application d'un revêtement adéquat.

[0007] Il existe différents types de revêtements non mouillables décrits dans divers brevets.

[0008] Cependant, ces revêtements ont tendance à se dégrader dans le temps à cause du vieillissement naturel (humidité, pollution, ultraviolets solaires) mais aussi par une mauvaise résistance à l'abrasion. Ces revêtements dégradés perdent leurs propriétés de transparence, ce qui les rend inutilisables.

[0009] La présente invention a pour objet de foumir une composition de revêtement pour articles, notamment en verre, qui, après durcissement, donne un revêtement qui est parfaitement transparent dans le visible (transmission supérieure à 98% entre 300 et 800 nm), non mouillable, d'une grande dureté et qui possède une bonne résistance à l'abrasion, ces propriétés n'étant pas substantiellement altérées au cours du vieillissement

[0010] L'invention conceme une composition de revêtement transparent, non mouillable, comprenant (a) un polydialkoxysiloxane, (b) un polysiloxane à groupements terminaux réactifs, (c) un agent réticulant, et, facultativement, (d) de la silice colloïdale et (e) un catalyseur de durcissement.

[0011] Les polydialkoxysiloxanes (a) utiles dans l'invention ont pour formule (Si(OR)<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> dans laquelle :

[0012] R = un radical méthyle ou éthyle, et n est supérieur à 3.

[0013] Si désiré, ces polydialkoxysiloxanes peuvent être associés à des composés dialkoxymétalliques, par exemple du diéthoxytitanoxane.

[0014] Le polydiéthoxysiloxane est le constituant (a)

préféré en raison de sa meilleure réactivité.

[0015] Des polysiloxanes à groupements terminaux réactifs (b) utiles dans l'invention ont pour formule générale :

dans laquelle n est supérieur à 1 et X est un groupement réactif, par exemple -H, -CH = CH<sub>2</sub> - OH, -Cl, -Br, -O-Me, -O-Et, -O-Ac, -N = Me<sub>2</sub>, - N=Et<sub>2</sub>, -N=Pr<sub>2</sub>, -O-N=CR<sub>2</sub>, et les groupes analogues.

[0016] L'agent réticulant (c) utile dans l'invention peut être tout composé organique de silicium comportant au moins deux groupes réactifs. On peut citer, par exemple, les composés suivants: diméthyldiacétoxysilane, vinylméthyldiacétoxysilane, éthyltriacétoxysilane, méthyltriacétoxysilane, vinyltriacétoxysilane, tétraacétate de silicium, diméthyldiéthoxysilane, 1,1,3,3-tétraméthyl-1,3-diéthoxysilane, méthyltriéthoxysilane, méthyltriméthoxysilane, diméthyltétraméthoxydisiloxane, tétraéthoxysilane, tétraméthoxysilane, tétrapropoxysilane, bis(N-méthylbenzylamido)-éthoxyméthylsilane, bis (diméthylamino)diméthylsilane, bis(diméthylamino)méthylvinylsilane.

[0017] Les proportions des constituants (a), (b) et (c) peuvent varier largement. A titre indicatif elles peuvent aller de 5 à 60% pour le constituant (a), de 5 à 90% pour le constituant (b) et de 5 à 60% pour le constituant (c), le total de (a), (b) et (c) faisant 100%. Le constituant (d), la silice colloïdale, est optionnel et peut être ajouté en quantité de 0 à 50% en poids par rapport à la somme des constituants (a), (b) et (c).

[0018] Afin d'accélérer la polymérisation à température ambiante et/ou à température élevée, on peut, si désiré, utiliser un catalyseur (e), ou des mélanges de catalyseurs, dans une proportion de 0,01 à 5% en poids par rapport à la somme des constituants (a), (b) et (c). [0019] Une liste non limitative de catalyseurs utilisables est la suivante :

- sels organiques d'étain ou composés organo-étain tels que diacétate du dibutyl-étain, dilaurate du dibutyl-étain, octoate d'étain, dioctoate du dibutylétain, tétrabutyl-étain, diméthoxydibutyl-étain, etc...
- sels organiques de zinc tels que : octoate de zinc, acétate de zinc, etc...
- composés organiques du titane tels que : tétrabu-

2

tyl-titane, tétraéthoxytitanate, tétraoctyltitanate, tétraméthoxytitanate, tétra n-propoxytitanate, etc...

 complexes du platine avec un siloxane tel que le divinyltétraméthyldisiloxane, le cyclovinylméthylsiloxane, etc...

[0020] La silice colloïdale est facultative et incorporée au mélange en vue d'augmenter la résistance à l'abrasion et à la rayure, si désiré. Cependant il ne faut pas dépasser une quantité de 50% en poids de silice par rapport aux constituants (a) + (b) + (c) car cela conduit à l'apparition de craquelures et à une transparence dégradée.

[0021] La silice colloïdale est ajoutée aux autres constituants en suspension dans un solvant (toluène, xylène, alcool, etc...). Le diamètre des particules de silice est, de préférence, non supérieur à 20 nanomètres pour obtenir une transparence optimale.

[0022] La composition de l'invention peut être appliquée sur des substrats en verre ou d'autres matériaux, en une épaisseur de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres. Ces revêtements peuvent être appliqués en une ou plusieurs couches successives.

[0023] Si désiré ou nécessaire, les revêtements de l'invention peuvent être appliqués sur une couche d'ancrage primaire ou après prétraitement de la surface du substrat.

[0024] Egalement, si désiré pour des raisons de facilité d'application ou autres, les compositions de revêtement utilisées dans l'invention peuvent être diluées avant l'application, à un taux de matières sèches de 1 à 80% en poids à l'aide d'un solvant tel que : des hydrocarbures aliphatiques, par exemple hexane, heptane, octane, cyclohexane, etc..., des hydrocarbures aromatiques, par exemple benzène, toluène, xylène, styrène, etc..., des hydrocarbures halogénés, par exemple trichloroéthylène, chlorure de méthyle, chloroforme, etc... ou des mélanges de ces solvants.

[0025] L'application du revêtement peut se faire au pistolet à peinture, à la brosse ou par toute technique connue. Le durcissement s'opère habituellement à la température ambiante, mais le recours à un chauffage est possible pour accélérer le durcissement.

[0026] Les exemples non limitatifs suivants sont donnés en vue d'illustrer l'invention.

# **EXEMPLE 1**

[0027] Le mélange obtenu à partir de polydiéthoxysiloxane contenant 40 à 42% de SiO<sub>2</sub> (viscosité 4 à 5 mPa.s) (Réf. PS 9120 de PETRARCH SYSTEMS INC., U.S.A.) (3 parties en poids), de méthyltriméthoxysilane (Réf. M9100 de PETRARCH SYSTEMS INC., U.S.A.) (5 parties en poids), de polydiméthylsiloxane à terminaison silanol de poids moléculaire compris entre 1500 et 2000 (viscosité 45 à 85 mPa.s) (Réf. PS 340.5 de PETRARCH SYSTEMS, U.S.A.) (0,5 partie en poids) et de diacétate de dibutyl-étain (MERCK) (0,1 partie en poids)

est appliqué, au pistolet, sur une plaque de verre minéral prétraitée de façon à obtenir un revêtement d'une épaisseur de 5 micromètres, après durcissement à la température ambiante. Le prétraitement appliqué à la plaque de verre de cet exemple et des exemples suivants consistait en un décapage chimique d'environ 1 heure avec une solution alcaline commercialisée sous la dénomination RBS 35 par la Société RBS, Allemanne

10 [0028] Le taux de transmission optique du revêtement est de 98% entre 300 et 800 nanomètres.

[0029] La résistance à la rayure est mesurée par le test à la laine d'acier qui consiste à effectuer, à l'aide d'un carré d'environ 3 cm sur 3 cm de ce matériau, 10 allers et retours en frottant le verre revêtu dans le sens des fibres avec une pression constante lors de cette opération. Le verre est ensuite essuyé avec un chiffon sec, puis rincé à l'alcool, on apprécie ensuite visuellement l'état du revêtement et l'on attribue une notation en fonction de la graduation suivante:

0 aucune rayure observée,

1 verre très peu rayé (0 à 5 rayures)

2 verre peu rayé (jusqu'à 20 rayures)

3 verre assez rayé (nombre de rayures inférieur à 50)

4 verre très rayé (nombre de rayures supérieur à 50)

5 verre équivalent ou plus mauvais que le substrat

[0030] La valeur mesurée pour le revêtement de l'exemple 1 est 2.

[0031] La mouillabilité du revêtement peut être mesurée de façon simple par le mode opératoire suivant :

[0032] 1 goutte d'eau désionisée est répandue à la surface d'une plaque de verre parfaitement nettoyée puis séchée à l'alcool, maintenue en position horizonta-

40 [0033] Dans le cas d'une plaque de verre non traitée, l'eau s'étale et le diamètre du dépôt est de 12 mm, dans le cas d'un support traité, le diamètre de la goutte n'est plus que de 5 mm, ce qui montre bien le caractère de non mouillabilité du revêtement décrit à l'exemple 1.

### **EXEMPLE 2**

45

[0034] Le mélange obtenu à partir de polydiéthoxysiloxane (5 parties en poids), de méthyltriméthoxysilane (1 partie en poids), de polydiméthylsiloxane à terminaison silanol (5 parties en poids) et de diacétate de dibutyl-étain (0,1 partie en poids) est appliqué, au pistolet, sur une plaque de verre préalablement traitée comme à l'exemple 1, en une épaisseur de 5 micromètres (comme mesuré après durcissement à la température ambiante).

[0035] Le taux de transmission optique du revêtement est de 99% entre 300 et 800 nanomètres.

5

[0036] La résistance à la rayure suivant le test décrit à l'exemple 1, est comprise entre 2 et 3.

[0037] Une goutte d'eau désionisée répandue à la surface du revêtement ne s'étale pas et son diamètre est de l'ordre de 5 mm.

#### **EXEMPLE 3**

[0038] Le mélange obtenu à partir de polydiéthoxysiloxane (5 parties en poids), de méthyltriméthoxysilane (5 parties en poids), de polydiméthylsiloxane à terminaison silanol (5 parties en poids) et de diacétate de dibutyl-étain (0,1 partie en poids) est appliqué, au pistolet, sur une plaque de verre minéral préalablement traitée comme à l'exemple 1, en une épaisseur de 5 micromètres (comme mesuré après durcissement à la température ambiante).

[0039] Le taux de transmission optique du revêtement est de 99% entre 300 et 800 nanomètres.

[0040] La résistance à la rayure suivant le test décrit à l'exemple 1, est de 2.

[0041] Une goutte d'eau désionisée répandue à la surface du revêtement ne s'étale pas et son diamètre est de l'ordre de 5 mm.

## **EXEMPLE 4**

[0042] Le mélange obtenu à partir de polydiéthoxysiloxane (4 parties en poids), de méthyltriméthoxysilane (5 parties en poids), de polydiméthylsiloxane à terminaison silanol (5 parties en poids) et de diacétate de dibutyl-étain (0,1 partie en poids) est appliqué, au pistolet, sur une plaque de verre minéral préalablement traitée comme à l'exemple 1, en une épaisseur de 5 micromètres (comme mesuré après durcissement à la température ambiante).

[0043] Le taux de transmission optique du revêtement est de 98% entre 300 et 800 nanomètres.

[0044] La résistance à la rayure suivant le test décrit à l'exemple 1, est comprise entre 2 et 3.

[0045] Une goutte d'eau désionisée répandue à la surface du revêtement ne s'étale pas et son diamètre est de l'ordre de 5 mm.

## **EXEMPLE 5**

[0046] Le mélange obtenu à partir de polydiéthoxysiloxane (5 parties en poids), de méthyltriméthoxysilane (10 parties en poids), de polydiméthylsiloxane à terminaison silanol (5 parties en poids) et de diacétate de dibutyl-étain (0,1 partie en poids) est appliqué, au pistolet, sur une plaque de verre minéral préalablement traitée comme à l'exemple 1, en une épaisseur de 5 micromètres (comme mesuré après durcissement à la température ambiante).

[0047] Le taux de transmission optique du revêtement est de 98% entre 300 et 800 nanomètres.

[0048] La résistance à la rayure suivant le test décrit

à l'exemple 1, est de 2.

[0049] Une goutte d'eau désionisée répandue à la surface du revêtement ne s'étale pas et son diamètre est de l'ordre de 5 mm.

## **EXEMPLE 6**

[0050] Le mélange obtenu à partir de polydiéthoxysiloxane (5 parties en poids), de méthyltriméthoxysilane (10 parties en poids), de polydiméthylsiloxane à terminaison silanol (5 parties en poids), de silice colloïdale (0,2 partie en poids) et de diacétate de dibutyl-étain (0,1 partie en poids) est appliqué, au pistolet, sur une plaque de verre minéral préalablement traitée comme à l'exemple 1, en une épaisseur de 5 micromètres (comme mesuré après durcissement à la température ambiante). [0051] Le taux de transmission optique du revêtement est de 98% entre 300 et 800 nanomètres.

[0052] La résistance à la rayure suivant le test décrit à l'exemple 1, est de 2.

[0053] Une goutte d'eau désionisée répandue à la surface du revêtement ne s'étale pas et son diamètre est de l'ordre de 5 mm.

#### 5 EXEMPLE 7

[0054] Le mélange obtenu à partir de polydiéthoxysiloxane (5 parties en poids), de méthyltriméthoxysilane (10 parties en poids), de polydiméthylsiloxane à terminaison silanol (5 parties en poids), de silice colloïdale (0,6 partie en poids) et de diacétate de dibutyl-étain (0,1 partie en poids) est appliqué, au pistolet, sur une plaque de verre minéral préalablement traitée comme à l'exemple 1, en une épaisseur de 5 micromètres (comme mesuré après durcissement à la température ambiante).

[0055] Le taux de transmission optique du revêtement est de 98% entre 300 et 800 nanomètres.

[0056] La résistance à la rayure suivant le test décrit à l'exemple 1, est comprise entre 1 et 2.

[0057] Une goutte d'eau désionisée répandue à la surface du revêtement ne s'étale pas et son diamètre est de l'ordre de 5 mm.

## **EXEMPLE 8**

45

[0058] Le mélange obtenu à partir de polydiéthoxysiloxane (5 parties en poids), de méthyltriméthoxysilane (10 parties en poids), de polydiméthylsiloxane à terminaison silanol (5 parties en poids), de silice colloïdale (1 partie en poids) et de diacétate de dibutyl-étain (0,1 partie en poids) est appliqué, au pistolet, sur une plaque de verre minéral préalablement traitée comme à l'exemple 1, en une épaisseur de 5 micromètres (comme mesuré après durcissement à la température ambiante).

55 [0059] Le taux de transmission optique du revêtement est de 98% entre 300 et 800 nanomètres.

[0060] La résistance à la rayure suivant le test décrit à l'exemple 1, est comprise entre 1 et 2.

[0061] Une goutte d'eau désionisée répandue à la surface du revêtement ne s'étale pas et son diamètre est de l'ordre de 5 mm.

#### **EXEMPLE 9**

[0062] Le mélange obtenu à partir de polydiéthoxysiloxane (5 parties en poids), de méthyltriméthoxysilane (10 parties en poids), de polydiméthylsiloxane à terminaison silanol (5 parties en poids), de silice colloïdale (5 parties en poids) et de diacétate de dibutyl-étain (0,1 partie en poids) est appliqué, au pistolet, sur une plaque de verre minéral préalablement traitée comme à l'exemple 1, en une épaisseur de 5 micromètres (comme mesuré après durcissement à la température ambiante).

[0063] Le taux de transmission optique du revêtement est de 98% entre 300 et 800 nanomètres.

[0064] La résistance à la rayure suivant le test décrit à l'exemple 1, est comprise entre 1 et 2.

[0065] Une goutte d'eau désionisée répandue à la surface du revêtement ne s'étale pas et son diamètre est de l'ordre de 5 mm.

## **EXEMPLE 10**

[0066] Le mélange obtenu à partir de polydiéthoxysiloxane (5 parties en poids), de méthyltriméthoxysilane (10 parties en poids), de polydiméthylsiloxane à terminaison silanol (5 parties en poids), de silice colloïdale (10 parties en poids) et de diacétate de dibutyl-étain (0, 1 partie en poids) est appliqué, au pistolet, sur une plaque de verre minéral préalablement traitée comme à l'exemple 1, en une épaisseur de 5 micromètres (comme mesuré après durcissement à la température ambiante).

[0067] Le taux de transmission optique du revêtement est de 98% entre 300 et 800 nanomètres.

[0068] La résistance à la rayure suivant le test décrit à l'exemple 1, est de 1.

[0069] Une goutte d'eau désionisée répandue à la surface du revêtement ne s'étale pas et son diamètre est de l'ordre de 5 mm.

## **EXEMPLE 11**

[0070] Le mélange obtenu à partir de polydiéthoxysiloxane (5 parties en poids), de tétraméthoxysilane (Réf. T1980 de PETRARCH SYSTEMS INC., U.S.A.) (5 parties en poids), de polydiméthylsiloxane à terminaison diméthylaminopropyle (Réf. PS 510 de PETRARCH SYSTEMS INC., U.S.A.) ayant un poids moléculaire de 2500 et une viscosité de 50 mPa.s (5 parties en poids) et de diacétate de dibutyl-étain (0,02 partie en poids) est appliqué, au pistolet, sur une plaque de verre minéral préalablement traitée comme à l'exemple 1, en une épaisseur de 5 micromètres (comme mesuré après durcissement à la température ambiante).

[0071] Le taux de transmission optique du revêtement est de 98% entre 300 et 800 nanomètres.

[0072] La résistance à la rayure suivant le test décrit à l'exemple 1, est de 2.

[0073] Une goutte d'eau désionisée répandue à la surface du revêtement ne s'étale pas et son diamètre est de l'ordre de 5 mm.

#### **EXEMPLE 12**

[0074] Le mélange obtenu à partir de polydiéthoxysiloxane (5 parties en poids), de méthyltriméthoxysilane (5 parties en poids), de polydiméthylsiloxane à terminaison silanol (3 parties en poids), de polydiméthylsiloxane à terminaison diméthylaminopropyle (2 parties en poids) et d'octoate d'étain (MERCK) (0,03 partie en poids) est appliqué, au pistolet, sur une plaque de verre minéral préalablement traitée comme à l'exemple 1, en une épaisseur de 5 micromètres (comme mesuré après durcissement à la température ambiante).

[0075] Le taux de transmission optique du revêtement est de 99% entre 300 et 800 nanomètres.

[0076] La résistance à la rayure suivant le test décrit à l'exemple 1, est de 2.

[0077] Une goutte d'eau désionisée répandue à la surface du revêtement ne s'étale pas et son diamètre est de l'ordre de 5 mm.

#### **EXEMPLE 13**

[0078] Le mélange obtenu à partir de polydiéthoxysiloxane (5 parties en poids), de méthyltriméthoxysilane (10 parties en poids), de polydiméthylsiloxane à terminaison diméthylaminopropyle (5 parties en poids), de silice colloïdale (5 parties en poids) et d'octoate d'étain (0,05 partie en poids) est appliqué, au pistolet, sur une plaque de verre minéral préalablement traitée comme à l'exemple 1, en une épaisseur de 5 micromètres (comme mesuré après durcissement à la température ambiante).

[0079] Le taux de transmission optique du revêtement est de 98% entre 300 et 800 nanomètres.

[0080] La résistance à la rayure suivant le test décrit à l'exemple 1, est de 1.

[0081] Une goutte d'eau désionisée répandue à la surface du revêtement ne s'étale pas et son diamètre est de l'ordre de 5 mm.

## **EXEMPLE 14**

[0082] Le mélange obtenu à partir de polydiéthoxysiloxane (5 parties en poids), de tétraéthoxysilane (Réf. T1807 de PETRARCH SYSTEMS INC., U.S.A.) (10 parties en poids), de polydiméthylsiloxane à terminaison silanol (5 parties en poids), de silice colloïdale (5 parties en poids) et d'octoate d'étain (0,05 partie en poids) est appliqué, au pistolet, sur une plaque de verre minéral préalablement traitée comme à l'exemple 1, en une épaisseur de 5 micromètres (comme mesuré après durcissement à la température ambiante).

10

15

25

35

45

[0083] Le taux de transmission optique du revêtement est de 98% entre 300 et 800 nanomètres.

[0084] La résistance à la rayure suivant le test décrit à l'exemple 1, est de 1.

[0085] Une goutte d'eau désionisée répandue à la surface du revêtement ne s'étale pas et son diamètre est de l'ordre de 5 mm.

#### **EXEMPLE 15**

[0086] Le mélange obtenu à partir de polydiéthoxysiloxane (5 parties en poids), de tétraéthoxysilane (10 parties en poids), de polydiméthylsiloxane à terminaison silanol (3 parties en poids), de polydiméthylsiloxane à terminaison diméthylaminopropyle (2 parties en poids), de silice colloïdale (5 parties en poids) et d'octoate d'étain (0,02 partie en poids) est appliqué, au pistolet, sur une plaque de verre minéral préalablement traitée comme à l'exemple 1, en une épaisseur de 5 micromètres (comme mesuré après durcissement à la 20 température ambiante).

[0087] Le taux de transmission optique du revêtement est de 98% entre 300 et 800 nanomètres.

[0088] La résistance à la rayure suivant le test décrit à l'exemple 1, est de 1.

[0089] Une goutte d'eau désionisée répandue à la surface du revêtement ne s'étale pas et son diamètre est de l'ordre de 5 mm.

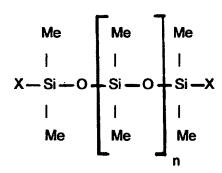
[0090] Il va de soi que les modes de réalisation ne sont que des exemples et qu'on pourrait les modifier, notamment par substitution d'équivalents techniques, sans sortir pour cela du cadre de l'invention.

#### Revendications

- 1. Composition de revêtement transparent, non mouillable, comprenant (a) un polydialkoxysiloxane, (b) un polysiloxane à groupements terminaux réactifs, (c) un agent réticulant, et, facultativement, (d) de la silice colloïdale et (e) un catalyseur de dur-
- 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polydialkoxysiloxane (a) a pour formule (Si(OR)<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> dans laquelle :

R = un radical méthyle ou éthyle, et n est supérieur à 3.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polysiloxane à groupements terminaux réactifs (b) a la formule générale :



dans laquelle n est supérieur à 1 et X est un groupement réactif choisi parmi -H, -CH = CH2 - OH, -CI, -Br, -O-Me, -O-Et, -O-Ac, -N=Me<sub>2</sub>, -N=Et<sub>2</sub>, -N=Pr<sub>2</sub>, -O-N=CR<sub>2</sub>, et les groupes analogues.

- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent réticulant (c) est choisi parmi les composés suivants: diméthyldiacétoxysilane, vinylméthyldiacétoxysilane, éthyltriacétoxysilane, méthyltriacétoxysilane, vinyltriacétoxysilane, tétraacétate de silicium, diméthyldiéthoxysilane, 1,1,3,3-tétraméthyl-1,3-diéthoxysilane, méthyltriéthoxysilane, méthyltriméthoxysilane, diméthyltétraméthoxydisiloxane, tétraéthoxysilane, tétraméthoxysilane, tétrapropoxysilane, bis(N-méthylbenzylamido)-éthoxyméthylsilane, bis(diméthylamino) diméthylsilane, bis(diméthylamino)méthylvinylsila-
- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le catalyseur est choisi parmi les sels organiques d'étain, les composés organo-étain, les sels organiques de zinc, les composés organiques du titane, et les complexes du platine avec un si-
- Composition selon l'une quelconque des revendi-40 6. cations 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend, en poids, 5-60% de constituant (a), 5-90% de constituant (b) et 5-60% de constituant (c), le total de (a), (b) et (c) faisant 100%.
  - Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, jusqu'à 50% en poids de silice colloïdale par rapport au total de (a), (b) et (c).
  - Composition selon la revendication 6 ou 7, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre, 0,01 à 5% en poids de catalyseur (e) par rapport au total de (a), (b) et (c).
  - 9. Article portant un revêtement non mouillable, transparent, caractérisé en ce que ledit revêtement a été obtenu par durcissement d'une couche, appliquée

55

sur ledit article, d'une composition de revêtement telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 8.

Article selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il est en verre organique ou minéral.



EP 00 40 1095

atégorie	Citation du document avec i des parties pertin	ndication, en cas de besoin. entes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
(	* page 13, ligne 34	998-09-09) 1,8,12,14-16,26-28 *	1-10	C09D183/02 C09D183/04 C03C17/30
(	EP 0 811 669 A (DAII 10 décembre 1997 (19 * revendications 1,1 * page 13, ligne 2 * page 16, ligne 49	997-12-10) 5 *	1	
1	NOBUYUKI (JP); SAWA 20 août 1998 (1998- * abrégé * & EP 0 964 020 A (M	ITSUBISHI CHEMICAL embre 1999 (1999-12-15) 3 * ligne 13 * - ligne 57 *		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
1	PATENT ABSTRACTS OF vol. 010, no. 132 (1 16 mai 1986 (1986-0 & JP 60 254034 A (FI 14 décembre 1985 (1 * abrégé *	P-456), 5-16) JJITSU KK),	1	C09D C03C G02B
A	PATENT ABSTRACTS OF vol. 1998, no. 13, 30 novembre 1998 (1 & JP 10 212354 A (M 11 août 1998 (1998- * abrégé *	998-11-30) ITSUBISHI CHEM CORP),		
Lepi	i résent rapport a été établi pour tou	ites les revendications	-	
	Lieu de la rechesche	Date d'achévement de la recherche	1	Examinateur
	LA HAYE	12 juillet 2000	Dep	oijper, R
X : par Y : par aut A : arri	CATEGORIE DES DOCUMENTS CITE diculièrement pertinent à lui seut diculièrement pertinent en combinaison re document de la même catégorie ière-plan technologique utgation non-écrite	E : document de bri date de dépôt ou avec un D : cité dans la dem L : cité pour d'autre	evet antérieur, ma laprès cette date lande e raisons	ais publié à la



## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande EP 00 40 1095

atégorie	Citation du document avec in des parties pertin		Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	EP 0 112 168 A (FUJ) 27 juin 1984 (1984-0 * page 1, ligne 1 - * page 2, ligne 1 -	06-27) ligne 8 ∗	1	
	DE 37 18 451 A (MAGY; CHEM EPITOEANYAGIPA ; CHEM EPITOEANYAGIPA 11 février 1988 (198 * revendication 1 * * colonne 1, ligne 2 * colonne 2, ligne 4	38-02-11) 28 - ligne 33 *	A 1	
				DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL7)
Le o	résent rapport a été établi pour tou	tes les revendications	_	
	Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	!	Examinateur
	LA HAYE	12 juillet 2000	) Deni	jper, R
X : par Y : par aut A : am	ATEGORIE DES DOCUMENTS CITES ticulièrement pertinent à lui seul ticulièrement pertinent en combinaison re document de la même catégorie ère-plan technologique ulgation non-deritie	S T: théorie ou pri E: document de date de dépôt avec un D: cité dans la d L: cité pour d'au	ncipe à la base de l'in brevet antérieur, mai l ou après cette date lemande tres raisons	svention s publié à ta

# ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

EP 00 40 1095

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Les dits members sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

12-07-2000

EP 0863191       A       09-09-1998       JP 10245504 A 14-09-1 JP 11124518 A 11-05-1 JP 11181334 A 06-07-1 US 6013724 A 11-01-2         EP 0811669       A       10-12-1997       US 6075110 A 13-06-2 CN 1175971 A 11-03-1 WO 9626254 A 29-08-1         W0 9836016       A       20-08-1998       EP 0964020 A 15-12-1         JP 60254034       A       14-12-1985       JP 1760329 C 20-05-1 JP 4044741 B 22-07-1         JP 10212354       A       11-08-1998       AUCUN         EP 0112168       A       27-06-1984       JP 59109565 A 25-06-1 DE 3374204 D 03-12-1 US 4510283 A 09-04-1         DE 3718451       A       11-02-1988       AT 394360 B 25-03-1
CN 1175971 A 29-08-1 W0 9836016 A 20-08-1998 EP 0964020 A 15-12-1 JP 60254034 A 14-12-1985 JP 1760329 C 20-05-1 JP 10212354 A 11-08-1998 AUCUN  EP 0112168 A 27-06-1984 JP 59109565 A 25-06-1 DE 3718451 A 11-02-1988 AT 394360 B 25-03-1
JP 60254034       A       14-12-1985       JP 1760329 C 20-05-1 JP 4044741 B       22-07-1         JP 10212354       A       11-08-1998       AUCUN         EP 0112168       A       27-06-1984       JP 59109565 A 25-06-1 DE 3374204 D 03-12-1 US 4510283 A 09-04-1         DE 3718451       A       11-02-1988       AT 394360 B 25-03-1
JP 4044741 B 22-07-1  JP 10212354 A 11-08-1998 AUCUN  EP 0112168 A 27-06-1984 JP 59109565 A 25-06-1  DE 3374204 D 03-12-1  US 4510283 A 09-04-1  DE 3718451 A 11-02-1988 AT 394360 B 25-03-1
EP 0112168 A 27-06-1984 JP 59109565 A 25-06-1
DE 3374204 D 03-12-1 US 4510283 A 09-04-1 DE 3718451 A 11-02-1988 AT 394360 B 25-03-1
AT 166787 A 15-09-1 IT 1222106 B 31-08-1

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82